

10
\$6-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

011780733

WPI Acc No: 1998-197643/199818

XRAM Acc No: C98-063004

XRFX Acc No: N98-156697

Radiation sensitive resin compsn. - comprises substd.-naphthalene acid
generating agent which dissolves resin.

Patent Assignee: NIPPON GOSSEI GOMU KK (JAPS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10048814	A	19980220	JP 96219125	A	19960802	199818 . B .

Priority Applications (No Type Date): JP 96219125 A 19960802

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10048814	A		15	G03F-007/004	

Abstract (Basic): JP 10048814 A

Radiation sensitive resin compsn. contains (A) resin to be alkali
soluble by dissociating of acid dissociation function gp. by action of
acid and (B) radiation sensitive acid generating agent of formula (1).

Formula (1)-p

R1 = H or hydroxyl gp.; R2-R4 = one of R2, R3 and R4 is gp. of
formula (2) and others are mutually and independently, H, cyano gp.,
hydroxyl gp., nitro gp., straight chain or branched alkyl gp. or
straight chain or branched alkoxy gp.

Formula (2)-p

R5, R6 = mutually and independently, straight chain or branched
alkyl gp.

USE - The compsn. is used for resist suitable for hyperfine
processing.

ADVANTAGE - The compsn. has high transparency to ArF[✓] excimer laser
(wavelength 193 nm) and improved sensitivity, resolution, developing
property, pattern shape and the like. The compsn. is suitable for
chemical amplification type resist using radiation of short wavelength
of 220 nm or less in manufacture of IC elements.

Dwg. 0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-48814

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3
	7/039	5 0 1	7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平8-219125	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月2日	(72) 発明者	諏訪 充史 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	梶田 徹 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	岩永 伸一郎 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

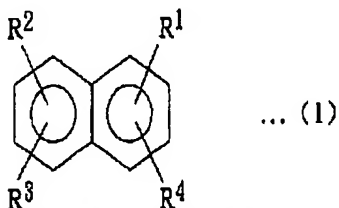
【課題】 波長が220nm以下の放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、現像性、パターン形状等に優れた感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) 酸の作用により酸解離性官能基が解離してアルカリ可溶性となる樹脂、および(B) ナフチルジアルキルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート類(但し、アルキル基の炭素数は1~4) および/またはそれらの各置換誘導体(但し、置換基は、シアノ基、水酸基、ニトロ基、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシル基)を含有する。

【特許請求の範囲】

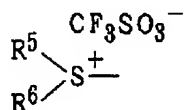
【請求項1】 (A) 酸の作用により酸解離性官能基が解離してアルカリ可溶性となる樹脂、および (B) 下記式(1)で表される感放射線性酸発生剤

【化1】



〔式中、R¹ は水素原子または水酸基を示し、R²、R³ および R⁴ のうち、一つは基

【化2】



(但し、R⁵ および R⁶ は相互に独立に直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を示す。)を示し、その他のものは相互に独立に水素原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基、または直鎖状あるいは分岐状のアルコキシ基を示す。)を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、波長が220nm以下の放射線を用いる超微細加工に有用なレジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではサブハーフミクロンオーダー(0.4μm以下)の微細加工を可能にするリソグラフィ技術の開発が進められており、近い将来には、サブクォーターミクロン(0.20μm以下)レベルの微細加工技術が必要になるとされている。従来のリソグラフィプロセスに使用されている代表的なレジストでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、近紫外線ではサブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難である。そこで、サブクォーターミクロンレベルの微細加工を実現するために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザー(波長193nm)に代表される遠紫外線や、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特に遠紫外線が注目されている。このような遠紫外線による照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の

照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤とからなる化学増幅型感放射線性組成物が数多く提案されている。この化学増幅型感放射線性組成物は、酸解離性官能基を有する成分が、露光によって生じた酸の作用により、その酸解離性官能基が解離されてアルカリ可溶性となることによって、レジストパターンが形成されるものである。しかしながら、従来の化学増幅型感放射線性組成物は、遠紫外線に対して感応する感放射線性酸発生剤の機能が必ずしも十分でないため、特に感度あるいは形状といったレジストの基本特性を損なうことなく、その他のレジスト性能を十分制御することが困難であるという欠点を有していた。例えば、ArFエキシマレーザー(波長193nm)に対する透明性の高い感放射線性酸発生剤(例えばシクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等)を用いた場合、遠紫外線の吸収が小さく、酸の発生効率が低くなるため、露光により発生する酸の量が酸解離性官能基に対して相対的に少なくなり、酸解離性官能基の解離が有効に行われないうという欠点がある。したがって、良好なレジストパターンを形成させるためには、より多くの放射線で露光する必要があり、感度が低下するという問題があった。一方、ArFエキシマレーザー(波長193nm)に対する透明性の低い感放射線性酸発生剤(例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等)を用いると、酸の発生効率は高くなるが、遠紫外線の吸収が大きくなるため、有効な露光量がレジスト上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが、上部が細く下部にいくほど太い台形状になり、パターン形状が損なわれるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、波長が220nm以下の放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、現像性、パターン形状等に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) 酸の作用により酸解離性官能基が解離してアルカリ可溶性となる樹脂、および (B) 下記式(1)で表される感放射線性酸発生剤

【0005】

【化1】

【0006】〔式中、R¹ は水素原子または水酸基を示し、R²、R³ および R⁴ のうち、一つは基

【0007】

【化2】

【0008】(但し、R⁵ および R⁶ は相互に独立に直鎖状あるいは分岐状のアルキル基を示す。)を示し、その他のものは相互に独立に水素原子、シアノ基、水酸基、ニトロ基、直鎖状あるいは分岐状のアルキル基、ま

たは直鎖状あるいは分岐状のアルコキシル基を示す。)を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、により達成される。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の(A)成分である酸の作用により酸解離性官能基が解離してアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)としては、例えば、アルカリ現像液に可溶性樹脂(以下、「アルカリ可溶性樹脂」という。)中のアルカリ現像液に親和性を示す酸性官能基(例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等)の水素原子の少なくとも一部を、酸の作用により容易に解離する1種以上の酸解離性官能基で置換した構造を有する、それ自体としてはアルカリ不溶性あるいはアルカリ難溶性の樹脂を挙げることができる。ここで言う「アルカリ不溶性あるいはアルカリ難溶性」とは、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、樹脂(A)のみを用いて形成された被膜を現像したとき、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残る性質を意味する。このような酸解離性官能基としては、例えば、*t*-ブチル基、*t*-ブトキシカルボニル基、アセチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-*n*-プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、1-*n*-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-*sec*-ブトキシエチル基、1-*t*-ブトキシエチル基、1-*n*-ペントキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、メチルテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、メチルテトラヒドロフラニル基、カルボブトキシメチル基、2-(カルボブトキシ)エチル基、2-カルボ(ブトキシ)プロピル基、3-(カルボブトキシ)プロピル基、トリアルキルシリル基等を挙げることができる。これらの酸解離性官能基のうち、*t*-ブチル基、*t*-ブトキシカルボニル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-*n*-ブトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、メチルテトラヒドロピラニル基、メチルテトラヒドロフラニル基が好ましい。樹脂(A)中の酸解離性官能基の導入率(酸解離性官能基と酸性官能基との合計数に対する酸解離性官能基の数の割合)は、酸解離性官能基やアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは5~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。酸解離性官能基の導入率が5モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

【0010】樹脂(A)は、例えば、(イ)予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性官能基を導入する方法、(ロ)1種以上の酸解離性官能基を有する重合性単量体を(共)重合する方法、(ハ)1種以上の酸解離性官能基を有する重縮合性成分を(共)重縮合する方法等により製造することができる。以下、これらの方法について説明する。(イ)の方法において、アルカ

リ可溶性樹脂としては、ナフトール性水酸基あるいはカルボキシル基の如き酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶性樹脂が好ましい。このような好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、酸性官能基を有する少なくとも1種の重合性単量体(以下、「単量体(a1)」という。)の重合性二重結合が開裂した繰返し単位を有する付加重合系樹脂(以下、「アルカリ可溶性樹脂(a)」という。)を挙げることができる。単量体

(a1)の具体例としては、2-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、3-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、5-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、6-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、7-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、8-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、3-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、4-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、5-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、6-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、7-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、8-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、2-クロロ-3-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、3-クロロ-4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、4-クロロ-3-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、4-ブロモ-3-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、4-メチル-3-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、4-エチル-3-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、3-*n*-プロピル-4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、2-メチル-4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン等のヒドロキシ-ビニルナフタレン類；

【0011】2-ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン、3-ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン、4-ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン、5-ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン、6-ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン、7-ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン、8-ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン等のヒドロキシ-イソプロペニルナフタレン類；2-カルボキシ-1-ビニルナフタレン、3-カルボキシ-1-ビニルナフタレン、4-カルボキシ-1-ビニルナフタレン、5-カルボキシ-1-ビニルナフタレン、6-カルボキシ-1-ビニルナフタレン、7-カルボキシ-1-ビニルナフタレン、8-カルボキシ-1-ビニルナフタレン等のカルボキシ-ビニルナフタレン類；2-カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン、3-カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン、4-カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン、5-カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン、6-カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン、7-カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン

ン、8-カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン等のカルボキシ-イソプロペニルナフタレン類；3-カルボキシ-2-メトキシ-1-ビニルナフタレン、4-カルボキシ-2-メトキシ-1-ビニルナフタレン、5-カルボキシ-2-メトキシ-1-ビニルナフタレン、6-カルボキシ-2-メトキシ-1-ビニルナフタレン、7-カルボキシ-2-メトキシ-1-ビニルナフタレン、8-カルボキシ-2-メトキシ-1-ビニルナフタレン等のカルボキシ-メトキシ-ビニルナフタレン類；3-カルボキシ-2-メトキシ-1-イソプロペニルナフタレン、4-カルボキシ-2-メトキシ-1-イソプロペニルナフタレン、5-カルボキシ-2-メトキシ-1-イソプロペニルナフタレン、6-カルボキシ-2-メトキシ-1-イソプロペニルナフタレン、7-カルボキシ-2-メトキシ-1-イソプロペニルナフタレン、8-カルボキシ-2-メトキシ-1-イソプロペニルナフタレン等のカルボキシ-メトキシ-イソプロペニルナフタレン類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸類等を挙げることができる。これらの単量体(a1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。アルカリ可溶性樹脂(a)としては、ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン類、ヒドロキシ-1-イソプロペニルナフタレン類、カルボキシ-1-ビニルナフタレン類、カルボキシ-1-イソプロペニルナフタレン類、カルボキシ-メトキシ-1-ビニルナフタレン類、カルボキシ-メトキシ-1-イソプロペニルナフタレン類、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびメサコン酸の群から選ばれる少なくとも1種の単量体(a1)の重合性二重結合が開裂した繰返し単位を有する付加重合系樹脂が好ましい。

【0012】アルカリ可溶性樹脂(a)は、単量体(a1)の重合性二重結合が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ可溶性である限り、酸性官能基をもたない重合性単量体(以下、「単量体(a2)」という。)の重合性二重結合が開裂した繰返し単位をさらに含有することができる。このような単量体(a2)としては、例えば、1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、5-メチル-1-ビニルナフタレン、1-イソプロペニルナフタレン、4-クロロ-1-ビニルナフタレン、5-クロロ-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン、5-メトキシ-1-ビニルナフタレン等のナフタレン系ビニル化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘ

キシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸モノグリセロール、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸2-(ジシクロペンテニルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ノルボニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルオキシメチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；メチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン等の他の含窒素ビニル化合物等を挙げることができる。これらの単量体

(a2)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明においては、レジスト被膜のアルカリ現像液に対する溶解性を調整するために、アルカリ可溶性樹脂(a)として、単量体(a1)と単量体(a2)との共重合体を使用することが好ましい。このような共重合体中の単量体(a1)に由来する繰返し単位の含有率は、単量体(a1)あるいは単量体(a2)の種類により一概に規定できないが、通常、2~95モル%、好ましくは5~80モル%である。単量体(a1)の場合により単量体(a2)の存在下における(共)重合は、各単量体あるいは反応媒質の種類に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選択し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。なお、アルカリ可溶性樹脂(a)は、後述する(ロ)の方法について例示する1種以上の酸解離性官能基を有する重合性単量体の(共)重合体を得たのち、該酸解離性官能基を加水分解することによって製造することもできる。また、(イ)の方法におけるアルカリ可溶性樹脂(a)としては、所望により、例えば、ナフトール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基を1種以上有する重合性成分の(共)重合体によって得られる縮合系樹脂を使用することもできる。(イ)の方法において、アルカリ可溶性樹脂(a)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0013】また、(ロ)の方法において、1種以上の酸解離性官能基を有する重合性単量体(以下、「単量体(a3)」という。)としては、前記(イ)の方法における単量体(a1)のナフトール性水酸基あるいはカルボキシル基中の水素原子を、前記酸解離性官能基で置換した単量体が好ましい。単量体(a3)の具体例としては、4-*t*-ブトキシ-1-ビニルナフタレン、5-*t*-ブトキシ-1-ビニルナフタレン、4-*t*-ブトキシ-1-イソプロペニルナフタレン、5-*t*-ブトキシ-1-イソプロペニルナフタレン、4-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-1-ビニルナフタレン、5-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-1-ビニルナフタレン、4-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-1-イソプロペニルナフタレン、5-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-1-イソプロペニルナフタレン、4-(1-メトキシエトキシ)-1-ビニルナフタレン、5-(1-エトキシエトキシ)-1-ビニルナフタレン、4-(1-メトキシエトキシ)-1-イソプロペニルナフタレン、5-(1-エトキシエトキシ)-1-イソプロペニルナフタレン、4-トリメチルシリルオキシ-1-ビニルナフタレン、5-トリメチルシリルオキシ-1-ビニルナフタレン、4-トリメチルシリルオキシ-1-イソプロペニルナフタレン、5-トリメチルシリルオキシ-1-イソプロペニルナフタレン等のビニルナフタレン系化合物；(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*t*-ブトキシカルボニル、(メタ)アクリル酸-1-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸-テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸-テトラヒドロフラニル等の(メタ)アクリル酸エステル類等を挙げることができる。これらの単量体(a3)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明においては、レジスト被膜のアルカリ現像液に対する溶解性を調整するために、単量体(a3)と、酸解離性官能基をもたない1種以上の重合性単量体(以下、「単量体(a4)」という。)とともに共重合させることが好ましい。このような単量体(a4)としては、例えば、前記単量体(a1)や、前記単量体(a2)のうち酸解離性官能基をもたない単量体を挙げることができる。この場合の全単量体中の単量体(a3)の含有率は、単量体(a3)あるいは単量体(a4)の種類により一概に規定できないが、通常、2~95モル%、好ましくは5~80モル%である。単量体(a3)の、場合により単量体(a4)の存在下における(共)重合は、各単量体あるいは反応媒質の種類に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選択し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

【0014】また、(ハ)の方法において、1種以上の

酸解離性官能基を有する重合性成分(以下、「重合性成分(a1)」という。)としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール、1-ナフトール、2-ナフトール等のフェノール性化合物のフェノール性水酸基中の水素原子を、前記酸解離性官能基で置換した化合物を挙げることができる。これらの重合性成分(a1)は、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等のアルデヒド類と重合させることにより、樹脂(A)を生成する。また場合により、重合性成分(a1)を、酸解離性官能基をもたない重合性成分とともに使用することもできる。

【0015】ここで、本発明における特に好ましい樹脂(A)の具体例を、樹脂(A)中の繰返し単位を構成する単量体あるいはその組み合わせからなる(共)重合体として示すと、下記のものが挙げられる。4-*t*-ブトキシ-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、4-*t*-ブトキシカルボニルオキシ-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、4-(1-エトキシエトキシ)-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、4-(1-*n*-ブトキシエトキシ)-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、4-テトラヒドロピラニルオキシ-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、4-テトラヒドロフラニルオキシ-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、4-メチルテトラヒドロピラニルオキシ-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、(メタ)アクリル酸-*t*-ブチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-*t*-ブトキシカルボニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-1-エトキシエチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-1-ブトキシエチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-テトラヒドロピラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-メチルテトラヒドロピラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)ア

クリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸メチルテトラヒドロフラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸 t -ブチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸 t -ブトキシカルボニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸1-エトキシエチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸1-ブトキシエチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸メチルテトラヒドロピラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸メチルテトラヒドロフラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体。

【0016】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めたポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、感放射線性樹脂組成物の所望の特性により変わるが、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは5,000~60,000である。樹脂(A)のMwが2,000未満では、樹脂組成物の製膜性が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、現像性、解像度等が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めたMwとポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)で定義される分散度は、好ましくは1~5、さらに好ましくは1~3である。樹脂(A)の分散度を前記範囲とすることにより、特に解像度に優れた感放射線性樹脂組成物をもたらすことができる。本発明において、樹脂(A)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0017】次に、本発明の(B)成分である感放射線性酸発生剤は、前記式(1)で表される化合物(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。酸発生剤

(B)は、露光により酸を発生する作用を有し、この酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性官能基が解離し、その結果、レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に可溶性となり、ポジ型のレジストパターンを

形成することができる。前記式(1)において、 R^5 および R^6 の直鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基等の炭素数1~4の基が好ましく、また分岐状のアルキル基としては、イソプロピル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1~4の基が好ましい。さらに、 R^2 、 R^3 および R^4 の直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としても、 R^5 および R^6 について挙げた炭素数1~4の基が好ましい。また、 R^2 、 R^3 および R^4 の直鎖状のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等の炭素数1~4の基が好ましく、また分岐状のアルコキシ基としては、イソプロポキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基等の炭素数1~4の基が好ましい。このような酸発生剤(B)は、J. Am. Chem. Soc. Vol.106, No.15, 4121(1984)に記載されている合成法により容易に得ることができる。酸発生剤(B)の具体例としては、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-ヒドロキシ-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-シアノ-4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-ニトロ-4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-シアノ-4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、5-ニトロ-4-ヒドロキシ-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

[illegible]

ヒドロキシ-4-イソプロピル-1-ナフチルジエチル
スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、7-ヒ
ドロキシ-4-*t*-ブチル-1-ナフチルジエチルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、7-ヒドロ
キシ-4-メトキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウ
ムトリフルオロメタンスルホネート、7-ヒドロキシ-
4-エトキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリ
フルオロメタンスルホネート、7-ヒドロキシ-4-メ
チル-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムトリフ
ルオロメタンスルホネート、7-ヒドロキシ-4-エチ
ル-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムトリフル
オロメタンスルホネート、7-ヒドロキシ-4-イソプ
ロピル-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムトリ
フルオロメタンスルホネート、7-ヒドロキシ-4-*t*-
ブチル-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムト
リフルオロメタンスルホネート、7-ヒドロキシ-4-メ
トキシ-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムト
リフルオロメタンスルホネート、7-ヒドロキシ-4-エ
トキシ-1-ナフチルジイソプロピルスルホニウムト
リフルオロメタンスルホネート等を挙げることができ
る。また、酸発生剤(B)の市販品には、4-ヒドロキ
シ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメ
タンスルホネート(商品名NDS-105、みどり化学
(株)製)がある。

【0019】酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上
を混合して使用することができ、また必要に応じて、同
様に露光により酸を発生する作用を有する他の酸発生剤
(以下、「酸発生剤(b)」という。)を併用すること
もできる。このような酸発生剤(b)としては、例え
ば、①オニウム塩、②ハロゲン含有化合物、③ジアゾケ
トン化合物、④スルホン化合物、⑤スルホン酸化合物等
を挙げることができる。これらの酸発生剤(b)の具体
例としては、下記に示すものを挙げることができる。

①オニウム塩

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホ
ニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニ
ウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩の
具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレー
ト、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフ
ェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス
(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオ
ロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニ
ル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス
(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンス
ルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニ
ウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスル
ホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェ
ニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフ
ェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロ
キシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエン

スルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウ
ムトリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルメ
チル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフ
ルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル(2-オ
キソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタ
ンスルホネート、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)
スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げ
ることができる。

②ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基
含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化
合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化
合物の具体例としては、1, 1-ビス(4-クロロフェ
ニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、フェニル-ビス
(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフ
ェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、
ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン
等を挙げることができる。

③ジアゾケトン化合物

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3-ジケト
-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジア
ゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好まし
いジアゾケトンの具体例としては、1, 2-ナフトキノ
ンジアジド-4-スルホニルクロリド、2, 3, 4,
4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフ
トキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1,
1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-
ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等を
挙げることができる。

④スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、
 β -スルホニルスルホン等を挙げることができる。好ま
しいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェ
ナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス
(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができ
る。

⑤スルホン酸化合物

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン
酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキル
スルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イ
ミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいス
ルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレー
ト、ピロガロールのトリストリフルオロメタンスルホ
ネート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラ
セン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニ
ルビスクロ[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-
ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドト
リフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジ
カルボキシイミドトリフルオロメタンスルホネート等を
挙げることができる。これらの酸発生剤(b)のうち、

特に、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル

(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシスクシニイミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホネートが好ましい。前記酸発生剤(b)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における酸発生剤(B)と酸発生剤(b)との合計使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。前記合計使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線の透過率が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。また、酸発生剤(B)に対する酸発生剤(b)の使用割合は、通常、70重量%以下である。

【0020】さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、各種の添加剤を配合することができる。例えば、レジストとしての感度、耐ドライエッチング性およびパターン形状を改善するために、低分子の機能性化合物を配合することができる。このような機能性化合物としては、例えば、1-アダマンタノール、3-アダマンタノール、1-アダマンタンメタノール、3-アダマンタンメタノール、1,3-ジアダマンタノール、1,3-アダマンタンジメタノール、1-アダマンタンカルボン酸、3-アダマンタンカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、3-アダマンタン酢酸、1,3-アダマンタンジ酢酸、3-メチル-2-ノルボルナンメタノール、ミルタノール、しょうのう酸、シス-ビスクロ[3.3.0]オクタン-2-カルボン酸、2-ヒドロキシ-3-ピナノン、カンファン酸、3-ヒドロキシ-4,7,7-トリメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-酢酸、1,5-デカリンジオール、4,8-ビス(ヒドロキシ)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、ボルネオール、1-ノルアダマンタンカルボン酸、3-ノルアダマンタンカルボン酸、2-ノルボルナン酢酸、1,3-ノルボルナンジオール、2,3-ノルボルナンジオール、2,5-ノルボルナンジオール、2,6-ノルボルナンジオール、4-ペンチルビスクロ[2.2.2]オクタン-1-カルボン酸、ピナンジオール、1-ナフタ

レンメタノール、2-ナフタレンメタノール、1-ナフトール、2-ナフトール、1-ナフタレンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、(1-ナフトキシ)酢酸、(2-ナフトキシ)酢酸、1-ナフチル酢酸、2-ナフチル酢酸、1,2-ナフタレンジメタノール、1,3-ナフタレンジメタノール、1,4-ナフタレンジメタノール、1,5-ナフタレンジメタノール、1,6-ナフタレンジメタノール、1,7-ナフタレンジメタノール、1,8-ナフタレンジメタノール、2,3-ナフタレンジメタノール、2,6-ナフタレンジメタノール、2,7-ナフタレンジメタノール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、(1,2-ナフトキシ)ジ酢酸、(1,3-ナフトキシ)ジ酢酸、(1,4-ナフトキシ)ジ酢酸、(1,5-ナフトキシ)ジ酢酸、(1,6-ナフトキシ)ジ酢酸、(1,7-ナフトキシ)ジ酢酸、(1,8-ナフトキシ)ジ酢酸、(2,3-ナフトキシ)ジ酢酸、(2,6-ナフトキシ)ジ酢酸、(2,7-ナフトキシ)ジ酢酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ナフチルジ酢酸、1,3-ナフチルジ酢酸、1,4-ナフチルジ酢酸、1,5-ナフチルジ酢酸、1,6-ナフチルジ酢酸、1,7-ナフチルジ酢酸、1,8-ナフチルジ酢酸、2,3-ナフチルジ酢酸、2,6-ナフチルジ酢酸、2,7-ナフチルジ酢酸、3-ヒドロキシ-1,8-ジカルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、3-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、4-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、5-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、6-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、7-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、8-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、2-ヒドロキシ-1-カルボキシナフタレン、3-ヒドロキシ-1-カルボキシナフタレン、4-ヒドロキシ-1-カルボキシナフタレン、5-ヒドロキシ-1-カルボキシナフタレン、6-ヒドロキシ-1-カルボキシナフタレン、7-ヒドロキシ-1-カルボキシナフタレン、8-ヒドロキシ-1-カルボキシナフタレン、1-カルボキシ-2-ナフトキシ酢酸、3-カルボキシ-2-ナフトキシ酢酸、4-カルボキシ-2-ナフトキシ酢酸、5-カルボキシ-2-ナフトキシ酢酸

酸、6-カルボキシ-2-ナフトキシ酢酸、7-カルボキシ-2-ナフトキシ酢酸、8-カルボキシ-2-ナフトキシ酢酸、2-カルボキシ-1-ナフトキシ酢酸、3-カルボキシ-1-ナフトキシ酢酸、4-カルボキシ-1-ナフトキシ酢酸、5-カルボキシ-1-ナフトキシ酢酸、6-カルボキシ-1-ナフトキシ酢酸、7-カルボキシ-1-ナフトキシ酢酸、8-カルボキシ-1-ナフトキシ酢酸等や、これらの化合物中のカルボキシル基あるいは水酸基中の水素原子を酸解離性官能基で置換した化合物等を挙げることができる。ここで、酸解離性官能基としては、例えば、樹脂(A)について例示した酸解離性官能基と同様の基を挙げることができる。これらの機能性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。機能性化合物の使用量は、樹脂

(A) 100重量部に対して、通常、50重量部以下である。

【0021】また、塗布性、現像性を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341

(以上、信越化学工業製)、ポリフローNo. 75、同No. 95 (以上、共栄社油脂化学工業製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352 (以上、新秋田化成製)、メガファックスF171、同F173

(以上、大日本インキ化学工業製)、フロラードFC430、同FC431 (以上、住友スリーエム製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106 (以上、旭硝子製)等を挙げることができる。界面活性剤の使用量は、樹脂(A) 100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

【0022】また、感放射線性酸発生剤から発生する酸に対してルイス塩基として作用する化合物(以下、「ルイス塩基化合物」という。)を添加することにより、レジストパターンの側壁の垂直性をより効果的に改善することができる。このようなルイス塩基化合物としては、例えば、含窒素塩基性化合物、含窒素塩基性化合物の塩類、カルボン酸類、アルコール類等を挙げることができる。好ましいルイス塩基化合物は、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリn-ブチルアミン、トリn-ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリフェニルアミン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2

-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジン等のアミン化合物；イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール等のイミダゾール化合物；ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、アクリジン等のピリジン化合物；プリン、1, 3, 5-トリアジン、トリフェニル-1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ウラゾール等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。これらの含窒素塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ルイス塩基化合物の使用量は、酸発生剤(B)および酸発生剤

(b)の合計100重量部に対して、通常、5重量部以下である。ルイス塩基化合物の使用量が5重量部を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。さらに、その他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0023】本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂

(A)および酸発生剤(B)を必須の構成成分とし、必要に応じて酸発生剤(b)や各種の添加剤等を含有するが、その使用に際しては、全固形分の濃度が、例えば5~50重量%となるように、溶剤に溶解したのち、通常、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルn-プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルn-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテ

ート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を1種以上併用することができる。

【0024】本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めプレベークを行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。露光に使用される放射線としては、波長が220nm以下の放射線、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）が好ましい。但し、所望により波長が220nm以下の他の放射線を使用することもできる。本発明において、レジスト被膜のArFエキシマレーザーに対する透過率は、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、レジスト被膜1μm当たり、好ましくは35～90%、特に好ましくは40～85%である。前記透過率が35%未満では、解像度、パターン形状等が低下する傾向があり、一方90%を超えると、感度が低下する傾向がある。本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「露光後ベーク」という。）を行うことが好ましい。この露光後ベークにより、樹脂（A）中に含有される酸解離性基の解離、即ちナフトール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基の生成反応が、レジスト被膜内で円滑に進行する。その加熱温度は、樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に記載されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物の影響を防止するため、例えば特開平5

-188598号公報等に記載されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。本発明の感放射線性樹脂組成物に対する現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。このアルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、未露光部も現像液に溶解するおそれがあり、好ましくない。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶剤を添加することもできる。前記有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチル-2-シクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、N、N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶剤の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。有機溶剤の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下し、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例における各測定および評価は、下記の

要領で行った。

Mwおよび分散度

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H_{XL} 2本、G3000H_{XL} 1本、G4000H_{XL} 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率

各組成物溶液を石英ガラス上にスピナーを用いて塗布し、90℃に保持したホットプレート上で1分間ベークして得た膜厚1μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

感度

各組成物溶液を、シリコンウエハー上にスピナーを用いて塗布したのち、100℃に保持したホットプレート上で、2分間プレベークを行って、膜厚1.1μmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、マスクパターンを介し、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光機（レンズ開口数：0.55）を用い、露光量を変化させて、ArFエキシマレーザー（波長193nm）により露光した。次いで、110℃に保持したホットプレート上で、1分間露光後ベークを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。このとき、線幅0.30μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の幅に生成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度

最適露光量で露光したときに解像されている最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

現像性

スカムや現像残りの程度を、走査型電子顕微鏡で観察した。

パターン形状

線幅0.30μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の方形断面の下辺寸法L_aと上辺寸法L_bとを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$ である場合を、パターン形状が“良好”であるとした。但し、 $0.85 > L_b / L_a$ の場合、および $0.85 \leq L_b / L_a \leq 1$ であっても、パターン形状が裾を引いていたり、逆テーパー状となっている場合は、パターン形状が“不良”とした。

【0026】〔樹脂（A）の合成〕

合成例1

メタクリル酸 ϵ -ブチル/メタクリル酸トリシクロデカニル/メタクリル酸共重合体の合成

容量300ミリリットルの三方活栓付きフラスコに入れ

た乾燥テトラヒドロフラン80ミリリットルに、アルゴンガス雰囲気中で、メタクリル酸 ϵ -ブチル11.58g（0.068モル）、メタクリル酸トリシクロデカニル15.0g（0.068モル）およびメタクリル酸2.93g（0.034モル）を溶解した。この溶液に、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.918g（0.0056モル）のテトラヒドロフラン溶液30ミリリットルを加え、60～70℃に1時間加熱して重合を行った。重合後、反応溶液をヘキサン1リットル中に注いで、ポリマーを再凝集沈殿させる操作を2回繰り返したのち、ポリマーをろ過して回収し、2mmHg、40℃で24時間乾燥して、白色ポリマー15.0gを得た。このポリマーは、¹H-NMR測定により求めたメタクリル酸 ϵ -ブチル/メタクリル酸トリシクロデカニル/メタクリル酸のモル比が40/40/20、Mwが49,600、分散度が2.17の共重合体であった。この共重合体を、樹脂（A1）とする。

【0027】合成例2

メタクリル酸テトラヒドロピラニル/メタクリル酸トリシクロデカニル/メタクリル酸共重合体の合成

単量体として、メタクリル酸テトラヒドロピラニル8.69g（0.051モル）、メタクリル酸トリシクロデカニル18.8g（0.085モル）およびメタクリル酸1.47g（0.017モル）を用いた以外は、合成例1と同様にして、ポリマー16.5gを得た。なお、メタクリル酸テトラヒドロピラニルは、「G.N.Taylorら：Chemistry Material, 3（6）, 1031-1040（1991）」に記載された方法より合成した。このポリマーは、¹H-NMR測定により求めたメタクリル酸テトラヒドロピラニル/メタクリル酸トリシクロデカニル/メタクリル酸のモル比が35/55/10、Mwが50,000、分散度が2.00の共重合体であった。この共重合体を、樹脂（A2）とする。

【0028】合成例3

メタクリル酸 ϵ -ブトキシカルボニル/メタクリル酸トリシクロデカニル/メタクリル酸共重合体の合成

（i）アルカリ可溶性樹脂（a）の合成

単量体として、メタクリル酸トリシクロデカニル22.5g（0.102モル）およびメタクリル酸5.88g（0.068モル）を用いた以外は、合成例1と同様にして、メタクリル酸トリシクロデカニル/メタクリル酸のモル比が60/40、Mwが15,000、分散度が1.90の共重合体20.5gを得た。

（ii）酸解離性官能基の導入

容量300ミリリットルの三方活栓付きフラスコに入れた乾燥ジオキサン80ミリリットルに、アルゴンガス雰囲気中で、（i）で得たアルカリ可溶性樹脂（a）28.4g、ジ ϵ -ブチルジカーボネート10.30g（0.051モル）およびトリエチルアミン5.15g（0.051モル）を溶解したのち、60～70℃で7

時間反応させた。次いで、反応溶液をヘキサン1リットル中に注いで、ポリマーを再凝集沈殿させる操作を2回繰り返したのち、ポリマーをろ過して回収し、2 mmHg、40℃で24時間乾燥して、白色ポリマー18.0 gを得た。このポリマーは、¹H-NMR測定により求めたメタクリル酸 α -ブトキシカルボニル/メタクリル酸トリシクロデカニル/メタクリル酸のモル比が30/60/10、Mwが18,000、分散度が1.90の共重合体であった。この共重合体を、樹脂(A3)とする。

【0029】合成例4

4-(1-エトキシエトキシ)-1-ナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体の合成

(i) アルカリ可溶性樹脂(a)の合成

単量体として、4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン11.56(0.068モル)を用いた以外は、合成例1と同様にして、Mwが20,000、分散度が2.17のポリ(4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン)10.0 gを得た。

(ii) 酸解離性官能基の導入

容量300ミリリットルの三方活栓付きフラスコに入れた乾燥ジオキサン80ミリリットルに、アルゴンガス雰囲気中で、(i)で得たアルカリ可溶性樹脂(a)11.3 g、エチルビニルエーテル1.47 g(0.020モル)およびp-トルエンスルホン酸ピリジニウム0.265 g(0.001モル)を溶解したのち、攪拌下、室温で24時間反応させた。次いで、反応溶液をトリエチルアミンを用いて中和したのち、ヘキサン1リットル中に注いで、ポリマーを再凝集沈殿させる操作を2回繰り返したのち、ポリマーをろ過して回収し、2 mmHg、40℃で24時間乾燥して、白色ポリマー10.0 gを得た。このポリマーは、¹H-NMR測定により求めた4-(1-エトキシエトキシ)-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレンのモル比が30/70、Mwが21,000、分散度が2.10の共重合体であった。この共重合体を、樹脂(A4)とする。

【0030】[酸発生剤(B)の合成]

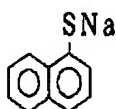
合成例5

1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートの合成

ヨウ化エチル4.7 g(0.03モル)、

【0031】

【化3】



【0032】3.74 g(0.03モル)および乾燥テトラヒドロフラン100ミリリットルを混合したのち、攪拌下、室温で30分間反応させた。次いで、反応溶液

に水200ミリリットルを添加したのち、ジエチルエーテル200ミリリットルで抽出し、エーテル層を15重量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。その後、エーテルを留去し、粗生成物を蒸留により精製して、1-ナフチルエチルスルファイド3.4 g(0.021モル)を得た。次いで、1-ナフチルエチルスルファイド3.4 g(0.021モル)、エチルトリフルオロメタンスルホネート(C₂H₅-O-SO₂-CF₃)3.74 g(0.021モル)および乾燥ジクロロメタン25ミリリットルを混合したのち、攪拌下、室温で15時間反応させた。その後、ジクロロメタンを留去したのち、反応生成物をイソプロピルアルコールを用いて再結晶させて、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート3.5 g(0.0105モル)を得た。

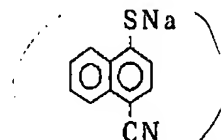
【0033】合成例6

4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートの合成

ヨウ化メチル4.26 g(0.03モル)、

【0034】

【化4】



【0035】6.21 g(0.03モル)および乾燥テトラヒドロフラン100ミリリットルを混合したのち、攪拌下、室温で30分間反応させた。次いで、反応溶液に水200ミリリットルを添加したのち、ジエチルエーテル200ミリリットルで抽出し、エーテル層を15重量%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。その後、エーテルを留去し、粗生成物を蒸留により精製して、4-シアノ-1-ナフチルエチルスルファイド4.48 g(0.0225モル)を得た。次いで、4-シアノ-1-ナフチルエチルスルファイド4.48 g(0.0225モル)、エチルトリフルオロメタンスルホネート3.69 g(0.0225モル)および乾燥ジクロロメタン25ミリリットルを混合したのち、攪拌下、室温で15時間反応させた。その後、ジクロロメタンを留去したのち、反応生成物をイソプロピルアルコールを用いて再結晶させて、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート4.09 g(0.01125モル)を得た。

【0036】

【実施例】

実施例1~6および比較例1~2

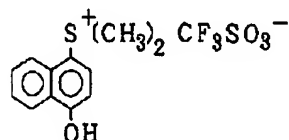
合成例1~4で得た各樹脂を用い、表1に示す感放射線性酸発生剤および溶剤を混合して、均一溶液としたのち、孔径0.2 μmのメンブランフィルターでろ過して、表1(部は、重量に基づく。)に示す組成物溶液を調製した。得られた各組成物溶液について、各評価を行

った。評価結果を、表2に示す。表1の各成分は、下記のとおりである。

【0037】感放射線性酸発生剤

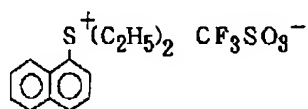
B1： 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

【化5】



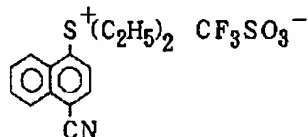
【0038】B2： 1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

【化6】



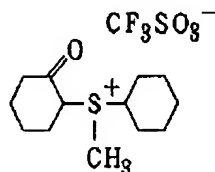
【0039】B3： 4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

【化7】



【0040】b1： シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

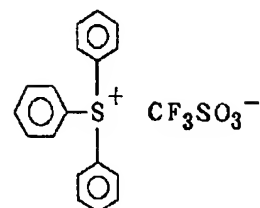
【化8】



【0041】b2： トリフェニルスルホニウムトリフ

ルオロメタンスルホネート

【化9】



【0042】溶剤

α ： 2-ヘプタノン

β ： 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

【0043】

【表1】

表 1

	樹脂 (A) (部)	感放射線性酸発生剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例1	A1 (100)	B1/b1 (1.0)/(0.7)	α/β (375)/(161)
実施例2	A2 (100)	B1/b2 (2.0)/(0.5)	α (523)
実施例3	A3 (100)	B1 (2.0)	α/β (487)/(200)
実施例4	A4 (100)	B3/b1 (2.0)/(1.0)	α (545)
実施例5	A1/A3 (50)/(50)	B1/b2 (1.5)/(1.5)	α/β (375)/(161)
実施例6	A3 (100)	B2 (2.5)	α (545)
比較例1	A1 (100)	b1 (2.7)	α/β (375)/(161)
比較例2	A2 (100)	b2 (1.5)	α (523)

【0044】

【表2】

表 2

例	放射線透過率 (%)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	現像性	パターン形状
実施例1	60	35	0.18	良好	良好
実施例2	50	25	0.18	良好	良好
実施例3	55	25	0.20	良好	良好
実施例4	50	21	0.22	良好	良好
実施例5	50	25	0.22	良好	良好
実施例6	65	30	0.20	良好	良好
比較例1	70	80	0.36	不良	不良
比較例2	40	40	0.30	不良	不良

【0045】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、現像性、パターン形

状等にも優れている。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、波長220nm以下の短波長の放射線を用いる化学増幅型レジストとして、今後ますます高集積化が進行するとみられる集積回路素子の製造に極めて好

適に使用することができる。